

## الإصطناع العضوي بواسطة تفاعل كولب

(Réaction de Kolbe)

طريقة مميزة وشيئة

الدكتور شهيد مصطفى  
كلية العلوم

مقدمة : إن بعض التفاعلات الكيميائية لا تتم إلا بعد استخدام طاقة منشطة . تقدم هذه الطاقة إلى التفاعل سواء بالتسخين أو بتعريضه لإشعاعات ضوئية ذات تواتر محدد كما في الكيمياء الضوئية أو باستخدام التيار الكهربائي كما في إصطناع كولب .  
إن حساسية تقنية إصطناع كولب من جهة وأهميته في تحضير بعض المركبات من جهة أخرى دفعتني لأن أعطي في هذه السطور لمحة موجزة عن هذا التفاعل مع بعض الأمثلة على تطبيقاته .

تفاعل كولب : عرّف LEBERSON (1) تفاعل كولب بأنه كل التغيرات المصعدية التي تجعل من شاردة الكربوكسيلات جزءاً ذات نشاط الكتروني (Electro active) .  
 ينحسب هذا التعريف إلى أبعد مما أعطي في مراجع الكيمياء العضوية الكلاسيكية التي تقصره على التفاعل المؤدي إلى تشكل ديمير  $R - R$  (Dimère) وفق المعادلة التالية :



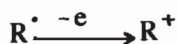
يشكل التفاعل السابق في الحقيقة حالة خاصة من التطورات اللاحقة للجذر  $R^{\cdot}$  الذي يمكنه أن :

أ- يهاجم رباطة  $C - H$  من جزيئات المحلّ أو من شاردة الكربوكسيلات معطياً مركب مشبع (RH) .

ب - يتجزء معطياً المركبات  $(R - H)$  و  $(RH - H_2)$  .

ج - يهاجم مركب معتدل ( محلّ مثلاً ) معطياً جذراً جديداً حيث يمكنه هو الآخر أن يبدأ نفس الدورة .

يخضع الجذر  $R^{\cdot}$  لأكسده ثانية معطياً شاردة موجبة  $R^+$  .

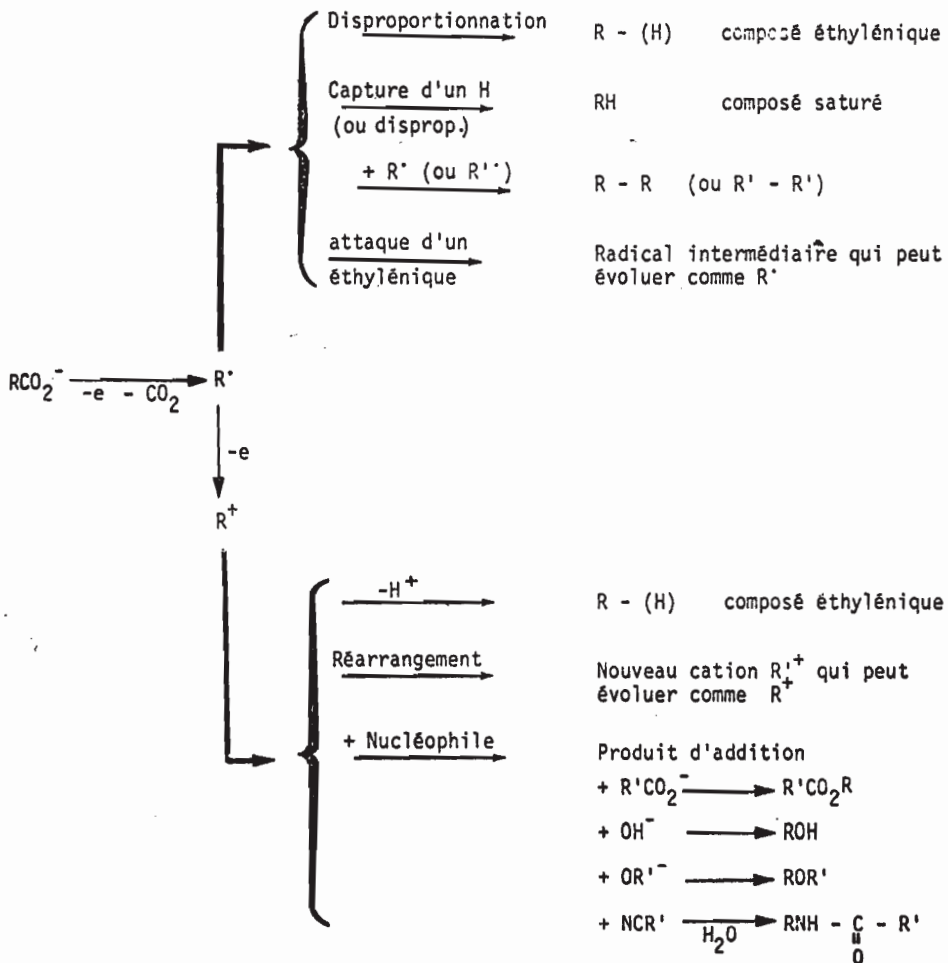


هذه الشاردة يمكنها أن :

أ - تفقد بروتوناً معطية مركباً غير مشبع  $(R - CH = CH_2)$  .

ب - تتفاعل مع شوارد سالبة موجودة في المحلول أو مع مركبات نيكليوفيلية .

ج - تخضع لإعادة ترتيب أو تنفكك ويمكن اختصار ما سبق بالمخطط التالي : I .



منظومة تفاعلات الجذر  $\text{R}^\bullet$

هذه التطورات الممكنة جعلت من تفاعل كولب طريقاً جديداً للإصطناع العضوي .  
لكن السؤال المطروح الآن : هل يمكن توجيه هذا التفاعل من أجل الحصول على مركب معين وبمردود جيد ؟!

العوامل المؤثرة في تفاعل كولب :

يتأثر هذا التفاعل بعدة عوامل : بنيوية ( تتعلق ببنية المركب المؤكسد ) ونهجيية .  
أ- بنية شاردة الكربوكسيلات : تتوقف الأكسدة الثانية للجذر  $R^{\cdot}$  ( التاج بعد فقدان جزيء  $CO_2$  ) على طاقة تشرده وبالتالي على بنيته فقد لوحظ بأن الجذور التي تزيد طاقة تشردها عن 8 ev تعطي بصعوبة شوارد موجبة (1) .  
الجدول 1 يعطي قيم طاقة التشرد لبعض الجذور (2,3) .

| $R^{\cdot}$                  | $CH_3$ | $CH_3-CH_2$ | $CH_3-\dot{C}H$ | tBu  | $CH_2-COCH_3$ | $CH_2-CN$ | $CH_3-\dot{C}H-CN$ | $CH_3-\dot{C}(CN)-CN$ |
|------------------------------|--------|-------------|-----------------|------|---------------|-----------|--------------------|-----------------------|
| potentiel d'ionisation en ev | 9,95   | 8,75        | 7,90            | 7,42 | 7,95          | 10,87     | 9,76               | 9,15                  |

نستنتج من الجدول السابق بأن إدخال زمر وظيفية على جذر الميثيل مثلاً يزيد أو يخفض من طاقة تشرده وذلك تبعاً لكون هذه الزمرة مانحة أو آخذة للإلكترونات وهذا ما يؤثر بالتالي على الأكسدة الكهروكيميائية (OXYDATION ELECTRO CHIMIQUE)

ب- عوامل نهجيية : يجب الأخذ بعين الاعتبار العوامل التالية :

١ - حلمأة الجذور والشوارد الموجبة .

٢ - كمون المصعد وكثافة التيار الكهربائي : يجب أن يتجاوز كمون المصعد في كل الحالات 2,2 volts (4) حتى يمكن منع أكسدة الماء الموجود في وسط التحليل ، أما كثافة التيار الكهربائي الكبيرة فتؤدي الى تسريع التفاعل المؤدي الى تزاوج الجذور الحرة .

٣ - وجد بأن المهبط المصنوع من الغرافيت يسرع أكسدة الجذر  $R^{\cdot}$  الى الشاردة  $R^+(5,8)$

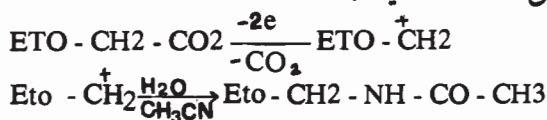
هذا ويفضل أن يستعمل وسطاً مائياً من المحلات شائعة الاستعمال في تفاعل كولب

نذكر الميثانول  $CH_3OH$  والاسيت نيتريل  $CH_3CN$  وديوكسان وثنائي ميثيل فورم أميد (DMF) .

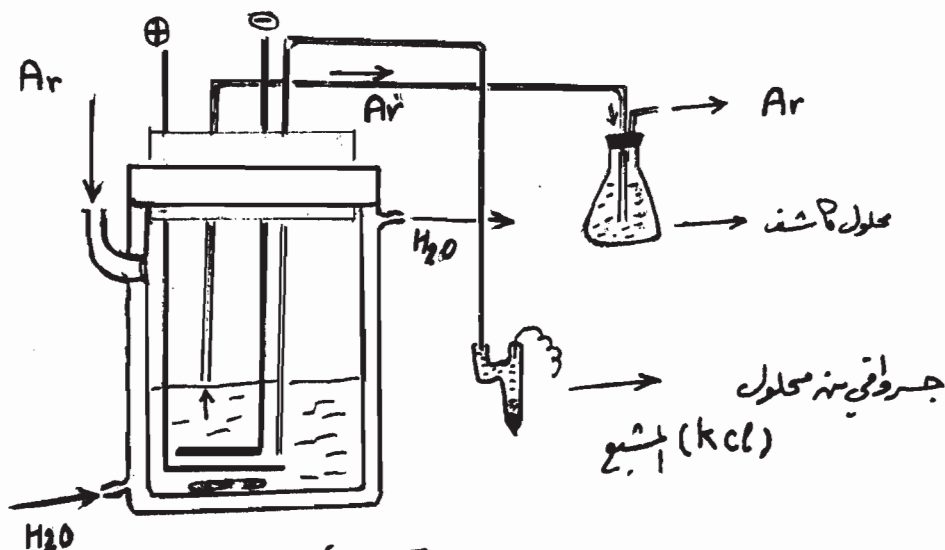
تتفاعل الشاردة  $R^+$  مع الميثانول معطية إيتيرات بينما تعطي مع الأسيت نيتريل أسيت  
أميد وفق تفاعل شبيه بتفاعل Ritter (7,8) .  
أمثلة على تفاعل كولب :

1 - تحليل ملح البوتاسيوم لحمض إيتوكسي الخلل  $(CH_3 - CH_2 - O - CO_2K^+)$  (9) :  
أ - وسط التحليل (Pyridine 30cc H<sub>2</sub>O 20CC CH<sub>3</sub>CN 80CC) مصعد من  
الغرافيت :

أدى التحليل الكروماتوغرافي لنتائج التفاعل بعد إمرار 1-2 Faraday. وبتبخير  
المُحلّ إلى التعرف على مركب وحيد بمرود ٣٥٪. هذا المركب هو ناتج مهاجمة الشاردة الموجبة  
للمُحلّ (الأسيت نيتريل) وفق المعادلة التالية :



ب - وسط التحليل (DMF 35CC H<sub>2</sub>O 20CC CH<sub>3</sub>CN 80CC) ، مصعد غرافيت :  
بعد مرور 1-2 Faraday. لم يستهلك إلا ٣٥٪ من الملح المستعمل في التحليل كما  
وأنه عزل من ناتج التفاعل المركب المذكور سابقاً بمرود ٢٣٪. بالإضافة إلى الإيثانول  
CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH مما أدى إلى افتراض وجود تفاعل ثانوي ضمن خلية التحليل . من أجل  
التأكد من ذلك فقد أضيفت تجهيزات جديدة إلى خلية التحليل شكل (١) .

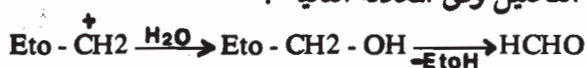


شكل (١) خلية تحليل كهربائي

تضمنت هذه التجهيزات إمرار تيار من غاز الأرغون ضمن خلية التحليل ( لطررد المركبات الطيارة ) ثم إمراره بعد ذلك في حوجلة صغيرة تحتوي على محلول من ٢ ، ٤ - ثنائي نيتروفينيل هيدرازين وبعد فترة من الوقت لوحظ ترسب بلورات برتقالية اللون درجة إنصهارها ١٦٦ د.م.

تشابه خواص هذه البلورات وأطيافها الكيميائية (MS, R.M.N., IR) مع خواص وأطياف البلورات الناتجة عن تفاعل الفورم الرهيد مع نفس الكاشف مما يثبت إنطلاق مركب الفورم الدهيد من تفاعل التحليل .

يُفسر تشكل هذا المركب بتفاعل الشاردة الموجبة مع جزيئات الماء الموجودة في وسط التحليل وفق المعادلة التالية :



وهذا ما يفسر أيضاً وجود الإيتانول في خلية التحليل .

ج - وسط التحليل الميتانول  $\text{CH}_3\text{OH}$  :

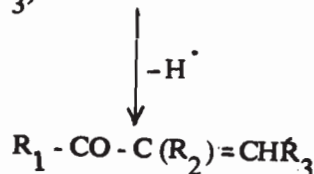
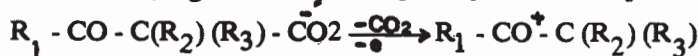
يعطي التحليل الكهربائي في هذا الوسط مركب وحيد ألا وهو إيثوكسي ، ميثوكسي الميتان بمردود جيد وفق المعادلة :



يبين هذا المثال أهمية ودور وسط التحليل أثناء استخدام تفاعل كولب .

٢ - تحضير السيتونات  $\beta.\alpha$  غير المشبعة (10)

تحضر بعض السيتونات غير المشبعة بسهولة وبمردود عالٍ وفق تفاعل كولب .



لقد لوحظ بأن هذا التفاعل يتم بسهولة إذا كان  $\text{R}_2$  و  $\text{R}_3$  ميثيل أو إيثيل ولكن عندما

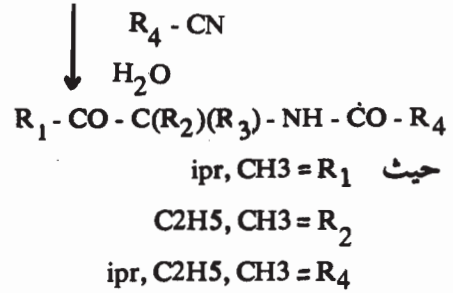
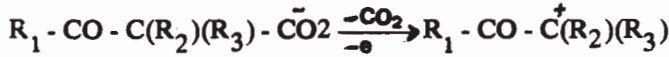
يكون أحدهما هيدروجيناً فلا ينتج إلا سيتوناً مشبع  $\text{R}_1 - \text{CO} - \text{CH}(\text{R}_2)(\text{R}_3)$

وهذا مثال آخر على دور بنية المركب المدروس في تفاعل كولب .

٣ - تحضير مركبات أميدوستيون :

يسمح تفاعل كولب بتحضير مركبات أميدو السيتون الهامة وذلك باستخدام مواد أولية

متوفرة ورخيصة .



إمكانية استخدام تفاعل كولب في الصناعة :

برهن L.EBERSON (11، 12) على أنه من الممكن إجراء تفاعل كولب على كميات كبيرة تتجاوز عدة مولات .

لكن من حيث وجهة النظر الصناعية فبالرغم من الصعوبات التي تُصادف أثناء تحضير المركبات بكميات كبيرة فإن بعض الطرق الكهركيميائية قد استخدمت منذ سنين عديدة ويمكن أن نذكر على سبيل المثال تحضير Adipo Nitrile ورباعي إيثيل الرصاص (Plompt tétra éthyle) ثم البلمرة المصعدية والمهبطية .

إن التقدم التكنولوجي الذي حقق في مجال صناعة المصاعد والمهابط من جهة وكون تفاعلات الكيمياء الكهربائية غير ملوثة للبيئة من جهة ثانية ترك المجال مفتوحاً أمام تطور سريع في استخدام هذه التقنية للإغراض الصناعية .

## مراجع البحث

- 1 - L.EBERSON, Acta chem. Scand, 17, 2004 (1963).
- 2 - R.I.REED, Ionproduction by Electron Impact, London 1962.
- 3 - N.I WENBERG et H.R. WEINBERG. Chem, Rev, 1968 p.499
- 4 - J.H.Putley , Annual Reports 65, 1968, p.231
- 5 - N.SATO, T.SEKINE et K.SUGINO J.Electro. chem. soc, 1968, 115 - 242.
- 6 - S.D.ROSS et M.FINKELSTEIN, J.ovy, chem, 25 (1960), 136.
- 7 — B.C.IWEEDON, Quart Rev. London 6,1360, 1952.
- 8 - D.L.MUCK et E.R.C PETERSEN, J. ovy. chem. 25, 136, 1960.
- 9 - MOUSTAPHA CHAHID (D.E.A SPECTRO CHIMIE ET STRUCTURE)  
1978 Universite PIERRE et Maris<sup>1</sup>Curis.
- 10 - M.CHKIR Thèse d'Etat Al'université de Paris V1 10/ 6/1975.
- 11 - L.EBERSON; K.NYBERG, H.STERNERUP  
a - chem. Scripta 3, 12, 1973.  
b - Act, chem, Scand 27, 1679, 1973.
- 12 - L.EBERSON, Sitzung des Dechema Arbeitau sschusses «Elektro chemische prozesse» Février 1975 Frankfurth main